

PCT/JP 00/07276

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00A 276.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

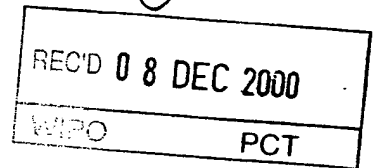
2000年 4月 3日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-100286

出 願 人  
Applicant (s):

出光興産株式会社



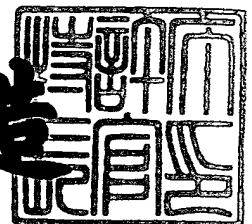
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3097096

【書類名】 特許願

【整理番号】 N00-0001

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C10G 45/04

【発明の名称】 水素化処理触媒とその製造方法、及び炭化水素油の水素  
化処理方法

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

    【氏名】 岩本 隆一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

    【氏名】 各務 成存

【特許出願人】

    【識別番号】 000183646

    【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100081765

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 032517

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0000761

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素化处理触媒とその製造方法、及び炭化水素油の水素化处理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を予め耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持し、さらに周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種担持することを特徴とする水素化处理触媒の製造方法。

【請求項2】 水素化处理が水素化脱硫処理である請求項1記載の水素化处理触媒の製造方法。

【請求項3】 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第4族金属化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種担持することを特徴とする水素化处理触媒の製造方法。

【請求項4】 水素化处理が水素化脱窒素処理である請求項3記載の水素化处理触媒の製造方法。

【請求項5】 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持することを特徴とする水素化处理触媒の製造方法。

【請求項6】 水素化处理が水素化脱アロマ処理である請求項5記載の水素化处理触媒の製造方法。

【請求項7】 周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物とともにリン化合物を担持するものである請求項1～6のいずれかに記載の水素化处理触媒の製造方法。

【請求項8】 周期律第4族金属がチタン又はジルコニウムである請求項1～7のいずれかに記載の水素化处理触媒の製造方法。

【請求項9】 周期律第6族金属がモリブデン又はタングステンであり、周期律表第8～10族金属がコバルト又はニッケルである請求項1～8のいずれか

に記載の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項10】耐火性無機酸化物担体がアルミナである請求項1～9のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項11】沸点又は分解温度が150℃以上である水溶性有機化合物が、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びブタンジオールから選ばれる少なくとも一種である請求項1～10のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項12】請求項1～11のいずれかに記載の製造方法で製造された水素化処理触媒。

【請求項13】請求項12記載の水素化処理触媒を使用することを特徴とする炭化水素油の水素化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素化処理触媒とその製造方法、及び炭化水素油の水素化処理方法に関し、特に灯軽油留分をはじめとする炭化水素油などの水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化脱アロマ用触媒として有効な水素化処理触媒とその製造方法、及び炭化水素油の水素化処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球規模で環境破壊が極めて深刻な問題となっている。特に、石油類や石炭等の化石燃料の燃焼に伴って発生する窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )や硫黄酸化物( $\text{SO}_x$ )を大気中に放出すると、これらが酸性雨や酸性霧となって森林や湖沼等の環境を著しく破壊する。また、同時に大気中に放出される未燃の芳香族化合物(アロマ)は吸引することによって人体に悪影響を及ぼす恐れがある。以上の $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、アロマは発生後の後処理によってある程度低減できるが、燃料油中の硫黄分、窒素分、アロマ分を効率よく除去することも重要である。したがって、水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化脱アロマのより一層優れた活性を有する水素化処理触媒の開発が望まれている。

## 【0003】

従来より、アルミナ等の耐火性無機酸化物担体にコバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン等の活性金属を担持した触媒が用いられている。また、それらの触媒の活性を向上させる目的で、補助的な金属成分としてチタンを使用する方法が提案されている (Applied Catalysis, 63 (1990) 305-317; 特開平6-106061号公報)。しかし、これらの方法では、チタンの担持状態が最適ではなく、触媒性能が十分に改良されているとはいえない。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記観点からなされたもので、脱硫活性、脱窒素活性及び脱アロマ活性が改良された水素化処理触媒とその製造方法、及びその触媒を使用する炭化水素油の水素化処理方法を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究の結果、周期律表第4族金属、特にチタンの担体への担持工程を特定することにより上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

## 【0006】

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を予め耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持し、さらに周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。
2. 水素化処理が水素化脱硫処理である上記1記載の水素化処理触媒の製造方法。
3. 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第4族金属化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種担持することを特徴と

する水素化処理触媒の製造方法。

4. 水素化処理が水素化脱窒素処理である上記 3 記載の水素化処理触媒の製造方法。

5. 沸点又は分解温度が 1 5 0℃ 以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第 6 族金属化合物及び第 8 ～ 1 0 族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第 4 族金属化合物を担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

6. 水素化処理が水素化脱アロマ処理である上記 5 記載の水素化処理触媒の製造方法。

7. 周期律表第 6 族金属化合物及び第 8 ～ 1 0 族金属化合物とともにリン化合物を担持するものである上記 1 ～ 6 のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

8. 周期律第 4 族金属がチタン又はジルコニウムである上記 1 ～ 7 のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

9. 周期律第 6 族金属がモリブデン又はタングステンであり、周期律表第 8 ～ 1 0 族金属がコバルト又はニッケルである上記 1 ～ 8 のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

1 0. 耐火性無機酸化物担体がアルミナである上記 1 ～ 9 のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

1 1. 沸点又は分解温度が 1 5 0℃ 以上である水溶性有機化合物が、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びブタンジオールから選ばれる少なくとも一種である上記 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

1 2. 上記 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の製造方法で製造された水素化処理触媒。

1 3. 上記 1 2 記載の水素化処理触媒を使用することを特徴とする炭化水素油の水素化処理方法。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

第二発明は、沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を予め耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持し、さらに周期律表第6族金属化合物、第8～10族の金属化合物をそれぞれ少なくとも一種及び、必要によりリン化合物を担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法である。

## 【0008】

本発明において、耐火性無機酸化物担体として、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、マグネシア、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛、結晶性アルミノシリケート、粘土鉱物又はそれらの混合物が使用される。中でもアルミナが好ましい。また、その平均細孔径は70～150Åの範囲のものが好ましく、80～140Åの範囲のものがより好ましい。形状については、粉体でもよく、円柱、三つ葉、四つ葉等の成形体でもよい。

## 【0009】

まず最初に、耐火性無機酸化物担体に沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物（以下、単に水溶性有機化合物という。）を担持する。沸点又は分解温度が150℃未満であると、触媒調製時に蒸発又は分解してしまい、その効果がなくなるので好ましくない。また、水溶性でないと、その効果が認められず好ましくない。

## 【0010】

その水溶性有機化合物として、例えば、分子量100以上で、かつ水酸基及び／又はエーテル結合を有する水溶性有機化合物を挙げることができ、具体的には、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ブタントリオール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ペンタンジオール等の沸点150℃以上の水溶性アルコール類；5-メチル-1-ヘキサノール、イソアミルアルコール（3-メチル-1-ブタノール）、s-イソアミルアルコール（3-メチル-2-ブタノール）、イソウンデシレンアルコール、イソオクタノール、イソペンタノール、イソゲランオール、イソヘキシルアルコール、2, 4-ジメチル-1-ペンタノール、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンタノール等の炭素数4以上のイソ体のアルコール類；2-ヘキサノール、3-ヘキサノール等の炭素数5以上で末端

の炭素以外にヒドロキシル基が結合しているアルコール類；ポリエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のエーテル基含有水溶性化合物；ポリビニルアルコール等の水溶性高分子；サッカロース、グルコース等の各種糖類；メチルセルロース、水溶性でんぷん等の水溶性多糖類もしくははその誘導体などを挙げることができ、単独でも二種類以上を混合して使用することもできる。

#### 【0011】

予め水溶性有機化合物を担持させることによって、周期律表第4族金属化合物を担持する際に、その金属と担体との反応が抑制され、周期律表第4族金属化合物が高分散になり、最終的に高分散化した周期律表第4族金属酸化物に活性金属が担持され高い脱硫活性を有する触媒となる。

#### 【0012】

上記の水溶性有機化合物の担持量は、担体の質量に対して、好ましくは3～15質量%（より好ましくは5～10質量%）とする。水溶性有機化合物が少なすぎると、効果は得られない場合があり、また多すぎると、量に見合う効果は得られず、経済的に不利になる場合がある。

水溶性有機化合物の担持は水溶液にして通常含浸法、所謂ポアフィリング法で行い、常圧又は減圧で行うことができる。

水溶性有機化合物水溶液を含浸後、常圧または減圧で、好ましくは50～150℃（より好ましくは100～130℃）の温度で、0.3～100時間乾燥させる。

#### 【0013】

次いで、後から担持する活性金属を高分散化させるために、周期律表第4族金属化合物を担持する。その金属としては、チタン、ジルコニウムが好ましい。

その金属の化合物としては、チタンイソプロピレート、チタンエトキシド、チタン2エチル1ヘキサノレート、エチルアセトアセテートチタン、テトラノーブトキシチタン、テトラメトキシチタン、ジルコニウムアセチルアセトナート、アセチルアセトントリブトキシジルコニウム、ジルコニウムブトキシド等のアル



コキシド類、他に硫酸チタン、四塩化チタン、水酸化チタン、硫酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム等を挙げることができるが、アルコキシド類、硫酸塩、塩化物が好ましい。

#### 【0014】

上記の周期律第4族金属化合物の担持量は、酸化物基準、触媒体基準で、好ましくは1～20質量%（より好ましくは2～10質量%）とする。量が少なすぎると、効果は得られない場合があり、また多すぎると、担持する際の水溶液の粘度が高くなりすぎて担体内部まで浸漬できなくなり効果が得られない場合がある。

#### 【0015】

周期律第4族金属化合物の担持については、アルコキシド類の場合はアルコール溶液で、それ以外の化合物は水溶液で、通常含浸法、所謂ポアフィリング法で行い、常圧又は減圧で行うことができる。

上記アルコールとしては、プロパノール、ブタノール、エタノール、メタノール等を使用することができる。

なお、上記周期律表第4族金属化合物の含浸時には、その加水分解や凝集を防止するために、安定化剤を含浸液に添加すると有効である。

#### 【0016】

その安定化剤としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、ブタンジオール、ブタントリオール、プロパンジオール、5-メチル-1-ヘキサノール、イソアミルアルコール（3-メチル-1-ブタノール）、s-イソアミルアルコール（3-メチル-2-ブタノール）、イソウンデシレンアルコール、イソオクタノール、イソペンタノール、イソゲランオール、イソヘキシルアルコール、2,4-ジメチル-ペンタノール、2,4,4-トリメチル-1-ペンタノール等のアルコール類、塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸、リンゴ酸等の酸類を挙げることができ、その量は通常周期律表第4族金属化合物1モルに対して0.1～10モルである。

#### 【0017】

周期律表第4族金属化合物の含浸終了後、常圧または減圧で、好ましくは50～600℃（より好ましくは100～550℃）の温度で、0.5～100時間乾燥させる。

その後、好ましくは50～750℃（さらに好ましくは100～650℃）の温度で、0.5～100時間焼成する。

また、この際硫酸根や塩素を除去するために洗浄することも有効である。

#### 【0018】

最後に、活性金属化合物として周期律表第6族金属化合物、第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種及び、必要によりリン化合物を担持する。

周期律表第6族金属として、モリブデン、タングステンが好適に挙げられ、特にモリブデンが好ましい。モリブデン化合物としては、三酸化モリブデン、パラモリブデン酸アンモニウム等が使用され、タングステン化合物としては、三酸化タングステン、タングステン酸アンモニウム等が使用される。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で好ましくは4～40質量%、さらに好ましくは8～30質量%である。

#### 【0019】

周期律表第8～10族の金属として、通常、コバルト又はニッケルが挙げられる。ニッケル化合物としては、硝酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル等が使用され、コバルト化合物としては、硝酸コバルト、塩基性炭酸コバルト等が使用される。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で好ましくは1～12質量%、さらに好ましくは2～10質量%である。

リン化合物としては、五酸化リン、正リン酸等が使用される。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で0.5～8質量%、好ましくは1～6質量%である。

#### 【0020】

上記の活性金属化合物の担持法は、含浸法が好ましい。以上の周期律表第6族金属化合物、第8～10族金属化合物、リン化合物の3グループに属する金属化合物は別々に含浸してもよいが、同時に行うのが効率的である。通常、純水に溶解させ、担体の吸水率に見合うように調整後、含浸する。含浸時のpHは含浸液の安定性を考慮して一般には酸性領域では1～4、好ましくは1.5～3.5で

ある。また、アルカリ性領域では9～12、好ましくは10～11である。このpHの調整方法は特に限定されないが、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸、リンゴ酸、クエン酸、エチレンジアミン4酢酸等の有機酸、アンモニアなどを使用して行うことができる。

また、以上の活性金属の担持の際も、前記の水溶性有機化合物を同時に用いてもよい。

#### 【0021】

含浸後焼成するが、好ましくは50～400℃、さらに好ましくは100～300℃、特に好ましくは120～250℃の範囲で、0.5～100時間行う。焼成温度が低すぎると、担持成分と担体と十分な結合を持つことができない場合があり、高すぎると、担持成分の凝集が起こり易くなる。

この第一発明の方法で製造された水素化処理触媒は脱硫触媒として好適である。

#### 【0022】

第二発明は、沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第4族金属化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第6族金属化合物、第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種及び、必要によりリン化合物を担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法である。

#### 【0023】

含浸の条件等は第一発明と同様である。なお、水溶性有機化合物と周期律表第4族金属化合物の同時含浸後の乾燥・焼成条件は、第一発明における周期律表第4族金属化合物含浸後の場合と同様である。即ち常圧または減圧で、好ましくは50～600℃（より好ましくは100～550℃）の温度で、0.5～100時間乾燥させる。

#### 【0024】

その後、好ましくは50～750℃（さらに好ましくは100～650℃）の温度で、0.5～100時間焼成する。

また、最後の活性金属化合物の含浸後の焼成条件は第一発明と同様である。即ち、好ましくは50～400℃、さらに好ましくは100～300℃、特に好ま

しくは  $120 \sim 250^{\circ}\text{C}$  の範囲で、 $0.5 \sim 100$  時間行う。なお、以上の活性金属の担持の際も、前記の水溶性化合物を同時に用いてもよい。

この第二発明の方法で製造された水素化処理触媒は脱窒素触媒として好適である。

#### 【0025】

第三発明は、沸点又は分解温度が  $150^{\circ}\text{C}$  以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第6族金属化合物、第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種及び、必要によりリン化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法である。

#### 【0026】

含浸の条件等は第一発明と同様である。しかし、乾燥・焼成条件は異なる。即ち、水溶性有機化合物と活性金属化合物の同時含浸後は、好ましくは  $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$  (より好ましくは  $100 \sim 130^{\circ}\text{C}$ ) の温度で、 $0.5 \sim 100$  時間乾燥させるだけでよい。また、最後の周期律表第4族金属化合物含浸後は、第一発明の活性金属含浸後の焼成と同じ条件である。即ち、好ましくは  $50 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは  $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは  $120 \sim 250^{\circ}\text{C}$  の範囲で、 $0.5 \sim 100$  時間行う。

この第三発明の方法で製造された水素化処理触媒は脱アロマ触媒として好適である。

#### 【0027】

以上の三つの発明で得られた触媒の平均細孔径は通常  $50 \sim 150 \text{ \AA}$ 、好ましくは  $80 \sim 120 \text{ \AA}$  であり、比表面積は通常  $140 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $160 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$  である。また、全細孔容量は通常  $0.2 \sim 1.0 \text{ cc/g}$ 、好ましくは  $0.25 \sim 0.8 \text{ cc/g}$  である。

#### 【0028】

第四発明は上記の製造方法された水素化処理触媒であり、第五発明は該水素化処理触媒を使用した炭化水素油の水素化処理方法である。

水素化処理を行う際には、予め安定化処理として予備硫化を行うことが望ましい。この予備硫化処理の条件は特に限定されないが、通常、予備硫化剤として、

硫化水素、二硫化炭素、チオフェン、ジメチルジスルフィド等を挙げることができ、処理温度200～400℃、処理圧力常圧～30MPaの範囲で行われる。

【0029】

水素化処理条件については、原料油の種類や目的により異なるが、一般的には反応温度200～550℃（好ましくは220～500℃）、水素分圧1～30MPa（好ましくは2～25MPa）の範囲で行われる。

【0030】

反応形式は特に限定されないが、通常は、固定床、移動床、沸騰床、懸濁床等の種々のプロセスから選択できるが、固定床が好ましい。また、原料油の流通法については、ダウンフロー、アップフローの両形式を採用することができる。

【0031】

固定床の場合の温度、圧力以外の反応条件としては、液空間速度（LHSV）は0.05～10hr<sup>-1</sup>（好ましくは0.1～5hr<sup>-1</sup>）、水素／原料油比は150～2,500Nm<sup>3</sup>／kl（好ましくは200～2,000Nm<sup>3</sup>／kl）である。

【0032】

処理する炭化水素油として、全ての石油留分を用いることができるが、具体的には灯油、軽質軽油、重質軽油、分解軽油等から常圧残油、減圧残油、脱蠟減圧残油、アスファルテン油、タールサンド油まで幅広く挙げることができる。

【0033】

【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら制限されるものではない。

【実施例1】

吸水率0.8cc/gのγ-アルミナ担体（A1）90gに、1,3-ブタンジオール（沸点204℃）10gを純水で80ccに調製した溶液を含浸し、120℃で16時間乾燥させ担体（B1）を得た。

【0034】

この担体（B1）100gに、硫酸チタン30質量%水溶液47.5gと硫酸

0.5 gをその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容した溶液を常圧にて含浸し、120℃で16時間乾燥した後、500℃で4時間焼成した。この担体を純水1リットル中で攪拌しながら洗浄した後、120℃で乾燥させて担体(B2)を得た。

#### 【0035】

次に、炭酸ニッケル45.6 g、三酸化モリブデン97.5 g、正リン酸42.2 gを純水250 ccに加えて、攪拌しながら80℃で溶解させ、室温に冷却後、再び純水を加えて250 ccに定容し、含浸液(S1)を調製した。

担体(B2)95 gに、含浸液(S1)47.5 ccをその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、250℃で3時間焼成し、触媒1を得た。その触媒組成を第1表に示す。

#### 【0036】

##### 〔実施例2〕

実施例1において、含浸液(S1)にポリエチレングリコール(分子量400)5 gを添加したこと以外は同様にして触媒2を得た。その触媒組成を第1表に示す。

#### 【0037】

##### 〔実施例3〕

実施例1において、安定化剤の硫酸を用いなかったこと以外は同様にして触媒3を得た。その触媒組成を第1表に示す。

#### 【0038】

##### 〔実施例4〕

$\gamma$ -アルミナ担体(A1)90 gに、1,3-ブタンジオール10 gと硫酸チタン30質量%水溶液47.5 gを純水で72 ccに調製した溶液を常圧にて含浸し、120℃で16時間乾燥させた後、500℃で4時間焼成した。この担体を純水1リットル中で攪拌しながら洗浄した後、120℃で乾燥させて担体(B3)を得た。この担体(B3)に実施例1と同様にして活性金属を担持し触媒4を得た。その触媒組成を第1表に示す。

#### 【0039】

## 〔実施例5〕

$\gamma$ -アルミナ担体 (A1) 100 g に、上記含浸液 (S1) 50 cc とポリエチレングリコール (分子量400) 5 g をその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、120℃、3時間乾燥させ担体 (B4) を得た。この担体 (B4) 105 g に、硫酸チタン30質量%溶液42.2 g をその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、250℃で3時間焼成した。この担体を純水1リットル中で攪拌しながら洗浄した後、120℃で乾燥させて触媒5を得た。その触媒組成を第1表に示す。

【0040】

## 〔実施例6〕

実施例1において、硫酸チタンの代わりに、四塩化チタン16.5質量%希塩酸溶液19.2 g を用いたこと、また硫酸は使用しなかったこと以外は同様にして触媒6を得た。その触媒組成を第1表に示す。

【0041】

## 〔実施例7〕

実施例1において、硫酸チタンの代わりに、オキシ塩化ジルコニウム12.4 g を用いたこと、また硫酸は使用しなかったこと以外は同様にして触媒7を得た。その触媒組成を第1表に示す。

【0042】

## 〔比較例1〕

上記担体 (B1) 100 g に、上記含浸液 (S1) 45 cc をその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、250℃で3時間焼成し、触媒8を得た。その触媒組成を第1表に示す。

【0043】

## 〔比較例2〕

$\gamma$ -アルミナ (A1) 90 g に、硫酸チタン30質量%溶液47.5 g と硫酸0.5 g をその吸水率に見合うように純水にて希釈・定容した溶液を常圧にて含浸し、120℃で16時間乾燥させた後、600℃で4時間焼成し担体 (B5) を得た。担体 (B5) 95 g に、前記含浸液 (S1) をその吸水量に見合うよう

に純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、250℃で3時間焼成し、触媒9を得た。その触媒組成を第1表に示す。

【0044】

【表1】

第1表

		担持法	NiO	MoO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
実施例1	触媒1	発明1	4.5	15.6	4.0	5.1	70.8
実施例2	触媒2	発明1	4.5	15.5	4.0	5.0	71.0
実施例3	触媒3	発明1	4.5	15.4	4.1	4.8	71.2
実施例4	触媒4	発明2	4.4	15.5	4.0	5.0	71.1
実施例5	触媒5	発明3	4.4	15.4	4.0	5.1	71.1
実施例6	触媒6	発明1	4.4	15.6	3.9	4.9	71.2
実施例7	触媒7	発明1	4.5	15.5	4.1	5.0	70.9
比較例1	触媒8	—	4.4	15.6	4.1	0	75.9
比較例2	触媒9	—	4.5	15.5	4.1	5.0	70.9

【0045】

#### 軽油留分の水素化処理

固定床流通反応装置の反応管に触媒100ccを充填した。原料油は水素ガスと共に反応管の下段から導入するアップフロー形式で流通させて反応性を評価した。前処理として第2表に示す性状の原料油〔中東系直留軽油(LGO)〕を水素ガスと共に250℃、24時間流通させることにより該触媒を予備硫化した。予備硫化後、上記の原料油〔中東系直留軽油(LGO)〕を水素ガスと共に流通させて水素化処理を行った。反応温度330℃、水素分圧5MPa、水素/原料油比250Nm<sup>3</sup>/kl、LHSV2.0hr<sup>-1</sup>の条件で実施した。第3表に比較例1(触媒8)の活性を100として相対活性を示す。なお、脱硫活性及び脱窒素活性については、比較例の反応速度を100とした場合の相対反応速度比で示し、脱アロマ活性については、比較例1の飽和分を100とした場合の相対飽



和分比で示した。

【0046】

【表2】

第2表

比重 (15/4℃)	0. 8490
硫黄分      質量%	1. 03
窒素分      ppm	88
芳香族分      容量%	
1環	14. 4
2, 3環	11. 3
蒸留性状    ℃	
初留点	118
90%	370
終点	413

【0047】

【表 3】

第 3 表

	脱硫活性 (%)	脱窒素活性 (%)	脱アロマ活性 (%)
実施例 1	1 7 4	1 4 4	1 0 6
実施例 2	1 8 4	1 5 1	1 1 0
実施例 3	1 6 6	1 4 4	1 0 6
実施例 4	1 4 7	1 8 6	1 1 3
実施例 5	1 4 5	1 5 3	1 2 4
実施例 6	1 7 9	1 4 2	1 0 8
実施例 7	1 7 8	1 5 3	1 1 1
比較例 1	1 0 0	1 0 0	1 0 0
比較例 2	1 2 8	1 1 5	1 0 3

## 【 0 0 4 8 】

第 3 表より、第一発明の製造法で製造された触媒は脱硫活性が向上し、第二発明の製造法で製造された触媒は脱窒素活性が向上し、第三発明の製造法で製造された触媒は脱アロマ活性が向上していることがわかる。

## 【 0 0 4 9 】

## 【発明の効果】

本発明の製造方法で製造された水素化処理触媒は、脱硫活性、脱窒素活性及び脱アロマ活性が改良されており、炭化水素油の水素化処理に有効に利用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 脱硫活性、脱窒素活性及び脱アロマ活性が改良された水素化処理触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】 以下のいずれかの方法により水素化処理触媒を製造する。(1) 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を予め耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持し、さらに周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物を担持する。(2) 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第4族金属化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物を担持する。(3) 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持する。

【選択図】 なし

特2000-100286

認定・付加情報

特許出願の番号  
受付番号  
書類名  
担当官  
作成日

特願2000-100286  
50000414184  
特許願  
第六担当上席  
平成12年 4月 4日

0095

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成12年 4月 3日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183646]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

氏 名

出光興産株式会社

